

PROCESS AND DEVICE FOR PRODUCING SUPERCONDUCTOR

Patent Number: JP1024017
Publication date: 1989-01-26
Inventor(s): FUJIKI MICHIIYA; others: 01
Applicant(s): NIPPON TELEGR & TELEPH CORP
Requested Patent: JP1024017
Application Number: JP19870178734 19870717
Priority Number(s):
IPC Classification: C01G3/00; C04B35/00; H01B13/00; H01L39/12
EC Classification:
Equivalents: JP2622117B2

Abstract

PURPOSE: To produce fine powder of metal oxide mixed uniformly in a specified compsn. by bringing a soln. of a mixture consisting of a specified ternary metal salt and a chelate ligand having ≥ 2 ligancy into contact with hot atmosphere in atomized state, forming thus fine particles of a complex salt and oxidizing the complex salt.

CONSTITUTION: Each salt of metal M1 (at least one among B, Al, Ga, In, Tl, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu), M2 (at least one among Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sn, and Pb), and M3 (Cu), and a chelate ligand having ≥ 2 ligancy (e.g. HNO₃, citric acid, etc.) are mixed. The mixed soln. is brought into contact with hot atmosphere in atomized state, forming thus fine particles of dry metal complex body. The fine particles are burnt and oxidized by heating in the presence of O₂. By this method, a superconductor expressed by (M1)_x(M2)_y(M3)_zO_w (wherein x, y, z, and w are optional atomic mol. fraction) is produced at relatively low temp. with high efficiency.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑪ 公開特許公報 (A) 昭64-24017

⑫ Int.Cl. ¹	識別記号	府内整理番号	⑬ 公開 昭和64年(1989)1月26日
C 01 G 3/00	Z A A	7202-4G	
C 04 B 35/00	Z A A	7412-4G	
H 01 B 13/00	H C U	Z-8222-5E	
H 01 L 39/12	Z A A	C-8728-5F	
// H 01 B 12/00	Z A A	7227-5E	審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

④発明の名称 超伝導体の製造方法および製造装置

⑤特願 昭62-178734

⑥出願 昭62(1987)7月17日

⑦発明者 藤木道也 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話株式会社茨城電気通信研究所内

⑧発明者 助川健 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話株式会社茨城電気通信研究所内

⑨出願人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号

⑩代理人 弁理士 澤井敬史

明細書

1. 発明の名称

超伝導体の製造方法および製造装置

2. 特許請求の範囲

(1) 一般組成式 (M_1)^x (M_2)^y (M_3)^z O_w (ここで M_1 は (B, Al, Ga, In, Ti, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) からなる群から選ばれた一または二以上の元素, M_2 は (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sn, Pb) からなる群からえらばれた一または二以上の元素, M_3 は (Cu), x , y , z , w は任意の原子モル分率) で表される超伝導体の製造方法に於て、 M_1 、 M_2 、 M_3 の金属塩と二座以上のキレート配位子とからなる混合溶液を調製する工程と、該混合溶液を噴霧状態で加熱された雰囲気と接触処理して乾燥金属錯体微粒子とす

る工程と、該微粒子を酸素存在下で加熱して燃焼酸化し、酸化物微粉体を合成する工程を含むことを特徴とする超伝導体の製造方法。

(2) 金属塩として、硝酸塩、過塩素酸塩、塩素酸塩、臭素酸塩から選ばれる塩類を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の超伝導体の製造方法。

(3) 二座以上のキレート配位子が、硫酸、ヒドロキソ酸類、あるいはアミノ酸類、あるいはカルボン酸基またはヒドロキサム基を有するポリマー、あるいはルペアン酸から選択される1種または複数種の化合物である事を特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の超伝導体の製造方法。

(4) 二座以上のキレート配位子であるヒドロキソ酸類が酒石酸、クエン酸、グルコン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アスコルビン酸から選択される1種または複数種の酸であることを特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項、第3項いずれか記載の超伝導体の製造方

法。

(5) 二座以上のキレート配位子であるアミノ酸類がエチレンジアミンテトラ酢酸、イミノジ酢酸、ニトリロトリ酢酸、ジエチレントリアミンペント酢酸、トリエチレンテトラミンヘキサ酢酸、L-アミノ酸類から選択される1種または複数種の酸である事を特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項、第3項いずれか記載の超伝導体の製造方法。

(6) 二座以上のキレート配位子であるカルボン酸基あるいはヒドロキサム基を有するポリマーがポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、イミノジ酢酸置換ポリスチレン、ポリヒドロキサム酸から選択される1種または複数種であることを特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項、第3項いずれか記載の超伝導体の製造方法。

(7) 金属塩と二座以上のキレート配位子とからなる溶液を調製する工程で、1種または複数の有機物添加剤を加えることを特徴とする特許請求の範囲第1項から第6項いずれか記載の超

伝導体の製造方法。

(8) 有機物添加剤の1種以上が、硝化度8%以上のセルロース、グリセリン、トリエタノールアミン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ライトンX、セチルメチルセルロース、ポリビニルピロイドンから選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第1項から第7項いずれか記載の超伝導体の製造方法。

(9) 有機物添加剤の1種以上が、界面活性作用を有する有機物質であることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の超伝導体の製造方法。

(10) 乾燥・脱水チャンバと、該チャンバに原料溶液を霧状に供給する噴霧ノズル部と、該ノズル部に原料溶液と加圧空気または酸素を供給する機構と、前記乾燥・脱水チャンバに加熱された空気または酸素を供給する機構と、前記乾燥・脱水チャンバ内に生成した粉体を加熱する機構からなることを特徴とする超伝導体の製

造装置。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、安定性の高い酸化物超伝導体の製造方法とその製造装置に関するものである。

(従来の技術)

従来、銅酸化物系を中心とした超伝導体の製造法として、対応する金属酸化物あるいは金属炭酸塩を乳鉢で微細に砕き、あるいは得られた微粉末をふるいにかけ、あるいは適当なバインダーとともに混練りし、800～1200℃の高温で焼結する方法(Wu, M. K. ら, Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987))や、対応する金属硝酸塩の均一水溶液に炭酸ナトリウムを加え、生成した難溶性金属炭酸塩を800℃で脱炭酸し、最終的に1100℃で焼結する方法あるいは磷酸塩の形で同様に脱炭酸させる方法(Capone, D. W. ら Appl. Phys. Lett. 50, 543 (1987))が知られている。

しかしながら、これらの製造方法は、前者においては、固相反応により対応する種々の金属酸化物の固溶体を形成する過程を持ち、均一な組成を持つ材料を合成するには、1100℃以上の高温と長時間を要する。しかし、銅酸化物では、2価の銅は1050℃以上の温度では1価の銅に転化することが知られ、これは超伝導性を失うことに通じる。後者の方法は、水溶性金属硝酸塩を出発原料にするため、金属塩の均一混合は室温で行われる。しかしながら、800℃で脱炭酸を起こさせ、1200℃の高温で脱泡、焼結させる必要がある。この処理により超伝導体内部に気泡やクラックを生じやすい。

(発明の解決しようとする問題点)

本発明はこの様な点を改良するために、低温でかつ均一混合焼結を可能とする超伝導体の製造方法および製造装置を与えるものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、所望の各種金属塩と二座以上のキレート配位子とからなる混合溶液を調製し、該

混合物溶液を噴霧状態にして、酸素雰囲気下あるいは無酸素雰囲気下で、加熱された雰囲気と接触処理して乾燥金属錯体微粒子とする工程と、該微粒子を酸素存在下で加熱して燃焼酸化し酸化物微粉体を合成する工程からなる。この微粉体を必要に応じてバインダーと共にまたはバインダーを用いずに膜状、線状、円盤状等所望の形に成形し、該成形物を酸素存在下焼結処理すれば、所望の形状の超伝導体が得られる。

このとき、金属塩としては反応を十分に進行させることを目的に、金属硝酸塩、過塩素酸塩、塩素酸塩、臭素酸塩を用いることが出来る。これらの塩は酸化性イオンを持つ金属塩であり、450°C以上に加熱することにより燃焼して酸化物を形成する。本発明ではこの作用が一因となって従来よりも低温での超伝導体の合成が可能となる。

また本発明の好ましい態様によれば、二座以上のキレート配位子として、草酸、ヒドロキソ酸、あるいはアミノ酸類、あるいはカルボン酸

基またはヒドロキサム基を有するポリマー、あるいはルベアン酸を用いることにより、効率よく微粉末化された金属酸化物を製造することができる。例えば、そのような配位子として、草酸やヒドロキソ酸類の酒石酸、クエン酸、グルコン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アスコルビン酸、アミノ酸類のエチレンジアミンテトラ酢酸、イミノジ酢酸、ニトリロトリ酢酸、ジエチレントリアミンベンタ酢酸、トリエチレンテトラミンヘキサ酢酸、レーキノ酸類そして合カルボン酸ポリマーとしてポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、イミノジ酢酸置換ポリスチレン、ポリヒドロキサム酸およびルベアン酸等が挙げられる。

さらに、金属塩とキレート配位子と混合する前後の工程で、親水部を1個以上有する有機物質で増粘作用や界面活性作用を有する添加剤を加えることにより、造粒作用を高め、均一混合組成で均一な粒径を持つ微粉末状の超伝導体を得ることが出来る。

以上の製造方法を可能とする製造装置には、原料組成の溶液を効率よく細かい液滴にし、乾燥脱水および燃焼酸化する機能が求められる。本発明の装置は、乾燥・脱水チャンバーと、該チャンバーに原料溶液を霧状に供給する噴霧ノズル部と、該ノズル部に原料溶液と加圧空気または酸素を供給する機構と、前記乾燥・脱水チャンバーに加熱された空気または酸素を供給する機構と、前記乾燥・脱水チャンバー内に生成した粉体を加熱する機構からなることを特徴とする。この製造装置は、金属塩とキレート剤を含む混合溶液を噴霧ノズル部に供給することにより乾燥金属錯体微粒子を作成し、この微粒子を加熱して燃焼酸化することにより求める超伝導体を金属酸化物微粉体として得る機能を有する。生成した金属酸化物微粉体を捕集する機構を付加すれば、より効率的に生成物を回収することができる。

(製造方法の実施例)

(実施例1)

$\text{Y}(\text{NO}_3)_3, 0.2 \text{ mol/l}$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2, 0.2 \text{ mol/l}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 0.2 \text{ mol/l}$ の各水溶液を室温にて 1 : 2 : 3 の割合で混ぜた溶液とクエン酸水溶液とを混合した。該混合液を噴霧状にし、100~120°Cで微粒子化し、生成物をさらに 500~700°Cで燃焼酸化した。得られた酸化物微粉体を 10~20 トン/cm²でプレスし 450~800°Cで焼結した。該焼結体の X 線回折パターンを第1図に示す。これは、超伝導転移点 92 K を示す $\text{Y}_{1.0}\text{-Ba}_{2.0}\text{-Cu}_{3.0}$ 系酸素欠損ペロブスカイト(以下 ODP と略する。)構造の X 線回折パターン(Senbaら, Jpn.J.Appl.Phys., 1987年, 4月号, L429-L431)と一致した。このことは、超伝導 ODP 構造が、従来法の 950°C に比べ、450~250°C も低い温度で焼結できたことを意味する。試料の導電率の温度変化を 4 端子交流法により求めたところ、絶対温度 85 K で完全に超伝導に至り、試料の良否の目安である転移幅は 4.

2 K であった。

(実施例 2)

$\text{Y}(\text{ClO}_4)_3$ 、0.2 mol/l, BaCl_2 、0.2 mol/l, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 、0.2 mol/l の各水溶液を室温にて 1 : 2 : 3 の割合で混ぜた。これと酒石酸水溶液を混合し、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドメタノール溶液を加え、該混合液を噴霧状にして 100~120°C で微粒子化し、生成物をさらに 500~700°C で燃焼酸化した。得られた酸化物微粉体を 10~20 トン/cm² でプレスし 600~800°C で焼結した。試料の導電率の温度変化を 4 端子交流法により求めたところ、絶対温度 35 K で超伝導に至り、転移幅が 4.2 K であった。

(実施例 3)

LaCl_3 、0.2 mol/l, BaCl_2 、0.2 mol/l, CuCl_2 、0.2 mol/l の各水溶液を室温にて 6 : 4 : 1 の割合で混ぜた。これとエチレンジアミンテトラ酢

対温度 85 K で超伝導に至り、転移幅が 3.8 K であった。

(実施例 5)

YNO_3 、0.2 mol/l, BaNO_3 、0.2 mol/l, CuNO_3 、0.2 mol/l の各イソプロパノール溶液を室温にて 1 : 2 : 3 の割合で混ぜた。これにポリエチレングリコールを加え、該混合液を噴霧状にして 100~120°C で微粒子化し、生成物をさらに 450~800°C で燃焼酸化した。得られた酸化物微粉体を 10~20 トン/cm² で円盤状に加圧成形し 600~800°C で焼結した。試料の導電率の温度変化を 4 端子交流法により求めたところ、絶対温度 88 K で超伝導に至り、転移幅が 1.8 K であった。

(実施例 6)

EuCl_3 、0.2 mol/l, BaCl_2 、0.2 mol/l, CuCl_2 、0.2 mol/l の各水溶液を室温にて 1 : 2.5 : 3 の割合で混ぜた。これとポリメタクリル酸の水溶

酸水溶液を混合し、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド 10% 水溶液を徐々に添加し、該混合液を噴霧状にし、100~120°C で微粒子化し、生成物をさらに 500~700°C で燃焼酸化した。得られた酸化物微粉体を 10~20 トン/cm² でプレスし 600~800°C で焼結した。試料の導電率の温度変化を 4 端子交流法により求めたところ、絶対温度 35 K で超伝導に至り、転移幅が 4.2 K であった。

(実施例 4)

GdCl_3 、0.2 mol/l, SrCl_2 、0.2 mol/l, CuCl_2 、0.2 mol/l の各水溶液を室温にて 0.5 : 2.5 : 4 の割合で混ぜた。これと、レーザーラニン溶液を混合して該混合液を噴霧状にして 100~120°C で微粒子化し、生成物をさらに 500~600°C で燃焼酸化した。得られた酸化物微粉体を 10~20 トン/cm² でプレスし 550~800°C で焼結した。試料の導電率の温度変化を 4 端子交流法により求めたところ、絶

液を混合し、該混合液を噴霧状にして 100~120°C で微粒子化し、生成物をさらに 500~700°C で燃焼酸化した。得られた酸化物微粉体を少量のエチレングリコールと混練りし、YSZ 基板上にスクリーン印刷し 600~700°C で焼結した。試料の導電率の温度変化を 4 端子交流法により求めたところ、絶対温度 89 K で超伝導に至り、転移幅が 1.5 K であった。

(実施例 7)

$\text{Y}(\text{ClO}_4)_3$ 、0.2 mol/l, BaCl_2 、0.2 mol/l, CuCl_2 、0.2 mol/l の各水溶液を室温にて 1 : 2 : 3 の割合で混ぜた。これにポリビニルアルコール水溶液とレシチンを少量加え、クエン酸溶液と混合し、ドデシルトリメチルヒドロキサイド 10% 水溶液を徐々に添加した。該混合液を噴霧状にして 100~120°C で微粒子化し、生成物をさらに 500~700°C で燃焼酸化した。得られた酸化物微粉体を少量のグリセリンと混練りし、10~20 トン/cm² の圧力でダイス

から押し出して直径1mmの線材に加工した。この線材を600~800°Cで焼結した。得られた線材試料の導電率の温度変化を求めたところ絶対温度89Kで超伝導に至り、転移幅が1.5Kであった。

以下同様にして、所定の組成に仕込んだY, Scおよびランタニド系元素、Baを初めとするアルカリ土類元素、そして銅を含む塩とキレート剤を混合した溶液を原料にして、加熱酸化し、目的物質の微粉体を得た。成形物を500~800°Cで焼結後得られた結果を表1にまとめる。

(以下余白)

表1:

仕込み組成 酸素組成は省略)	転移温度 (K)	転移幅 (K)
Gd _{1-x} Ba _x Cu _{3-x}	85	5.3
Tb _{1-x} Ba _x Cu _{3-x}	85	5.4
Tm _{1-x} Ba _x Cu _{3-x}	90	2.4
Dy _{1-x} Ba _x Cu _{3-x}	85	3.9
Ho _{1-x} Ba _x Cu _{3-x}	82	4.1
Er _{1-x} Ba _x Cu _{3-x}	89	2.5
Eu _{1-x} Ba _x Cu _{3-x}	86	3.6
Er _{1-x} Ba _x Cu _{3-x}	83	4.6
Yb _{1-x} Ba _x Cu _{3-x}	87	2.6
Y _{3-x} Sc _x Cu _{3-x}	86	4.4
Sc _{3-x} Sc _x Cu _{3-x}	65	7.0
La _{1-x} Ca _x Cu _{3-x}	25	3.8
La _{1-x} Ca _x Cu _{3-x}	12	5.5

(製造装置の実施例)

製造装置の実施例のプロック図を第2図に示す。この装置は、金属塩とキレート剤を含む混合溶液を保持する原料容器7、該溶液を送る

送液ポンプ1、該混合溶液を霧状に噴射するための噴霧ノズル2、噴射に必要な加圧空気または加圧酸素供給部3、噴射した該混合溶液を乾燥・脱水するための加熱空気または加熱酸素供給部4、乾燥、脱水処理を行うための乾燥・脱水チャンバー5、さらに燃焼酸化させるための燃焼チャンバー6からなる。

本装置を用いて、以下の条件で超伝導体作製用金属酸化物の微粉末を得た。

混合溶液組成:

Y(NO₃)₃、0.01~2mol/l水溶液
Ba(NO₃)₂、0.01~2mol/l水溶液
Cu(NO₃)₂、0.01~2mol/l水溶液
クエン酸、0.01~6mol/l水溶液

供給加熱酸素温度 : 60~500°C

燃焼チャンバー温度 : 300~850°C

得られた微粉末を少量のグリセリンと混練りし、YSZ基板上にスクリーン印刷し、600~750°Cで焼結した。試料の導電率の温度変

化を4端子交流法により求めたところ絶対温度85Kで超伝導に至り、転移幅が4.5Kであった。

(発明の効果)

以上説明したように、本発明の方法によれば、超伝導体の所定の組成に原子スケールで均一混合された金属酸化物微粉体が比較的低温で効率良く得られる。この金属酸化物微粉体を用い、従来の焼結温度に比べ十分に低い焼結温度で連続した金属酸化物超伝導体を形成する事ができる。よって、高温焼結でありがちな超伝導体と基板、心材との化学反応に伴う超伝導転移点の低温化あるいは超伝導性の消失といった問題を解決するうえで大きな利点を有する。

本発明の装置は、本発明の方法を効率良く実現できる。

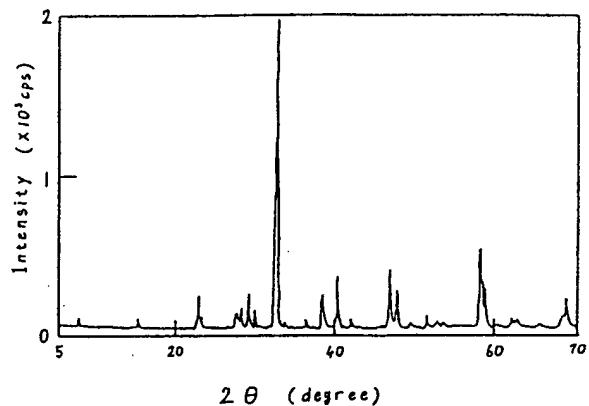
高温超伝導体、特に絶対温度77Kの液体窒素温度以上で超伝導に至る材料は、ジョセフソン素子、電力輸送、高磁場発生磁石等の幅広い工業的応用が期待され、その素材加工上、本發

明は低温プロセスで作製できるという点で極めて大きなインパクトを与える。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明で得た酸素欠損ペロブスカイト構造の超伝導体のX線回折パターン(Cu K α)を示す図、第2図は本発明の超伝導体の製造装置を示す図である。

- 1 ··· 送液ポンプ,
- 2 ··· 噴霧ノズル,
- 3 ··· 加圧空気または加圧酸素供給部,
- 4 ··· 加熱空気または加熱酸素供給部,
- 5 ··· 乾燥、脱水チャンバー,
- 6 ··· 燃焼チャンバ,
- 7 ··· 原料容器。

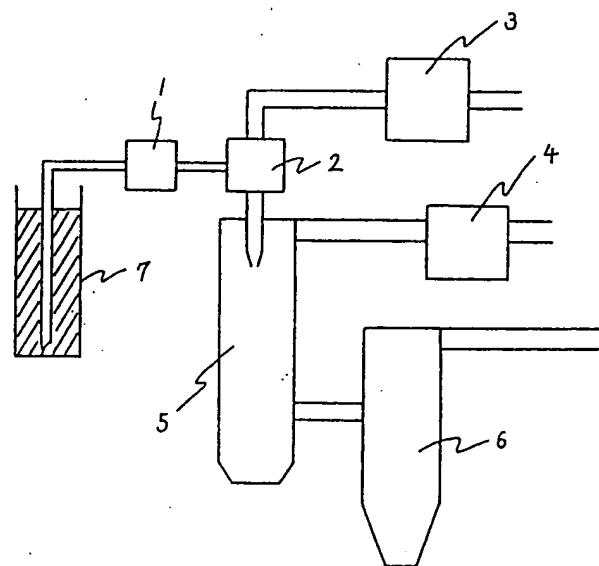


第1図

代理人

日本電信電話株式会社研究開発本部内

弁理士 澤井敬史



第2図